

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>A01N 43/80</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/08530</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Februar 1999 (25.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05310		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. August 1998 (20.08.98)			
(30) Prioritätsdaten: 97114397.9 20. August 1997 (20.08.97) EP			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THOR CHEMIE GMBH [DE/DE]; Landwehrstrasse 1, D-67346 Speyer (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANTONI-ZIMMERMANN, Dagmar [DE/DE]; Christian-Eberle-Strasse 2a, D-67346 Speyer (DE). BAUM, Rüdiger [DE/DE]; Goethestrasse 29, D-68753 Waghäusel (DE). WUNDER, Thomas [DE/DE]; Böhlackerstrasse 15, D-67435 Neustadt (DE). SCHMIDT, Hans-Jürgen [DE/DE]; Draisstrasse 35b, D-67346 Speyer (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(74) Anwälte: DIEHL, Hermann, O., Th. usw.; Diehl Glaeser Hiltl & Partner, P.O. Box 34 01 15, D-80098 München (DE).			
(54) Title: SYNERGISTIC BIOCIDIC COMPOSITION			
(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE BIOZIDZUSAMMENSETZUNG			
(57) Abstract The invention relates to a biocide composition for use as an additive in substances which are susceptible to attack by harmful micro-organisms. The inventive biocide composition has at least two active biocide agents of which one is 2-methylisothiazolin-3-on, and is characterised in that it contains 1,2-benzisothiazolin-3-on, compositions containing 5-chloro-2-methylisothiazolin-3-on being excluded. The inventive composition has a synergistic biocide effect compared to its individual constituents.			
(57) Zusammenfassung Angegeben wird eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, wobei die Biozidzusammensetzung mindestens zwei biozide Wirkstoffe aufweist, von denen einer 2-Methylisothiazolin-3-on ist. Die Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie 1,2-Benzisothiazolin-3-on enthält, wobei Zusammensetzungen mit einem Gehalt an 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on ausgenommen sind. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist im Vergleich zu ihren Einzelkomponenten eine synergistische biozide Wirkung auf.			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Synergistische Biozidzusammensetzung  
Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Biozidzusammensetzung als Zusatz  
5 zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können. Insbesondere richtet sich die Erfindung auf eine Biozidzusammensetzung mit mindestens zwei bioziden Wirkstoffen, die synergistisch zusammenwirken, wobei einer der Wirkstoffe 2-Methylisothiazolin-3-on ist.

10 Biozide Mittel werden in vielen Bereichen eingesetzt, beispielsweise zur Bekämpfung von schädlichen Bakterien, Pilzen oder Algen. Es ist seit langem bekannt, in solchen Zusammensetzungen 4-Isouthiazolin-3-one (die auch als 3-Isouthiazolone  
15 bezeichnet werden) einzusetzen, da sich unter diesen sehr wirksame biozide Verbindungen befinden.

Eine dieser Verbindungen ist 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on. Sie weist zwar eine gute biozide Wirkung auf, hat aber  
20 bei ihrer praktischen Handhabung verschiedene Nachteile. Beispielsweise löst die Verbindung bei Personen, die damit umgehen, häufig Allergien aus. Auch bestehen in manchen Ländern gesetzliche Beschränkungen für den AOX-Wert von Industrieabwässern, d. h. es darf im Wasser eine bestimmte Konzentration  
25 von an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Chlor-, Brom- und Iodverbindungen nicht überschritten werden. Dies verhindert dann den Einsatz von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on im gewünschten Umfang. Ferner ist die Stabilität dieser Verbindung unter bestimmten Bedingungen, z.B. bei hohen pH-  
30 Werten oder in Anwesenheit von Nucleophilen oder Reduktionsmitteln, nicht ausreichend.

Ein weiteres bekanntes Isothiazolin-3-on mit biozider Wirkung ist 2-Methylisothiazolin-3-on. Die Verbindung vermeidet zwar  
35 verschiedene Nachteile von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on, beispielsweise das hohe Allergierisiko, hat aber eine wesent-

lich geringere biozide Wirkung. Ein einfacher Austausch von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on durch 2-Methylisothiazolin-3-on ist daher nicht möglich.

5 Es ist auch schon bekannt, Kombinationen aus verschiedenen Isothiazolin-3-onen oder Kombinationen aus mindestens einem Isothiazolin-3-on und anderen Verbindungen zu benutzen. Beispielsweise ist in der EP 0676140 A1 eine synergistische biozide Zusammensetzung beschrieben, die 2-Methylisothiazolin-3-on (2-Methyl-3-isothiazolon) und 2-n-Octylisothiazolin-3-on (2-n-Octyl-3-isothiazolon) enthält.

15 Aus der US 5328926 sind synergistische Biozidzusammensetzungen bekannt, die Kombinationen aus 1,2-Benzisothiazolin-3-on und einer Iodpropargylverbindung (Iodpropinylverbindung) sind. Als eine solche Verbindung ist beispielsweise 3-Iodpropargyl-N-butylcarbammat genannt. In der Druckschrift sind aber keine Biozidzusammensetzungen beschrieben, die außer 1,2-Benzisothiazolin-3-on und 3-Iodpropargyl-N-butylcarbammat noch weitere biozide Wirkstoffe enthalten.

20 In der JP 01224306 (Chemical Abstracts, Band 112, Nr. 11, 12. März 1990, Referat Nr. 93924) ist eine Biozidzusammensetzung beschrieben, die aus 2-Methylisothiazolin-3-on, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on besteht.

30 Die JP 06092806 (Chemical Abstracts, Band 121, Nr. 11, 12. September 1994, Referat Nr. 127844) bezieht sich auf Biozidzusammensetzungen, die ein Isothiazolinon, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und Propanol oder ein Propanolderivat enthalten. Als Isothiazolinon ist beispielsweise 2-Methylisothiazolin-3-on und als Propanolderivat beispielsweise 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol genannt. Es wird aber kein Hinweis auf eine Zusammensetzung gegeben, die

speziell 2-Methylisothiazolin-3-on, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol enthält und gleichzeitig frei von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on ist.

5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Biozid-  
zusammensetzung anzugeben, die dadurch verbessert ist, daß  
ihre Komponenten synergistisch zusammenwirken und deshalb  
beim gleichzeitigen Einsatz in geringeren Konzentrationen  
10 verwendet werden können, verglichen mit den nötigen  
Konzentrationen im Falle der Einzelkomponenten. So sollen der  
Mensch und die Umwelt weniger belastet sowie die Kosten der  
Bekämpfung schädlicher Mikroorganismen gesenkt werden.

15 Diese Aufgabe löst die Erfindung durch eine Biozidzusammen-  
setzung mit mindestens zwei bioziden Wirkstoffen, von denen  
einer 2-Methylisothiazolin-3-on ist. Die Zusammensetzung ist  
dadurch gekennzeichnet, daß sie als einen weiteren bioziden  
Wirkstoff 1,2-Benzisothiazolin-3-on enthält, wobei  
20 Biozidzusammensetzungen mit einem Gehalt an 5-Chlor-2-  
methylisothiazolin-3-on ausgenommen sind.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung hat den Vorteil,  
daß sie bisher in der Praxis benutzte, aber mit Nachteilen  
bezüglich Gesundheit und Umwelt behaftete Wirkstoffe, z. B.  
25 das 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on, ersetzen kann. Außer-  
dem kann die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung bei  
Bedarf nur mit Wasser als günstigem Medium hergestellt wer-  
den. Dabei ist der Zusatz von Emulgatoren, organischen  
Lösungsmitteln und/oder Stabilisatoren nicht notwendig. Fer-  
30 ner ermöglicht es die Erfindung, durch den Zusatz weiterer  
Wirkstoffe, die Zusammensetzung speziellen Zielen anzupassen,  
beispielsweise im Sinne einer erhöhten bioziden Wirkung,  
eines verbesserten Langzeitschutzes der von Mikroorganismen  
befallenen Stoffe, einer verbesserten Verträglichkeit mit den  
35 zu schützenden Stoffen oder eines verbesserten toxikolo-  
gischen oder ökotoxikologischen Verhaltens.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung enthält das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 1,2-Benzisothiazolin-3-on normalerweise im Gewichtsverhältnis von (50-1):(1-50), vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von (15-1):(1-8), insbesondere im Gewichtsverhältnis von (4-1):(1-4). Ganz besonders bevorzugt ist ein Gewichtsverhältnis von 1:1.

In der Biozidzusammensetzung liegen das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 1,2-Benzisothiazolin-3-on in einer Gesamtkonzentration von vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew%, insbesondere von 1 bis 20 Gew%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 10 Gew%, jeweils bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, vor.

Es ist zweckmäßig, die Biozide der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Kombination mit einem polaren oder unpolaren flüssigen Medium einzusetzen. Dabei kann dieses Medium beispielsweise in der Biozidzusammensetzung und/oder in dem zu konservierenden Stoff vorgegeben sein.

Bevorzugte polare flüssige Medien sind Wasser, ein aliphatischer Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Ethanol und Isopropanol, ein Glykol, z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol, ein Glykolether, z.B. Butylglykol und Butyldiglykol, ein Glykolester, z.B. Butyldiglykolacetat oder 2,2,4-Trimethylpentandiolmonoisobutyrat, ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol, N,N-Dimethylformamid oder ein Gemisch aus solchen Stoffen. Das polare flüssige Medium ist insbesondere Wasser, wobei die entsprechende Biozidzusammensetzung in ihrem pH-Wert vorzugsweise neutral oder schwach alkalisch, beispielsweise auf einen pH-Wert von 7 bis 9, eingestellt ist. Dabei liegt dann das 2-Methylisothiazolin-3-on in gelöster Form und das 1,2-Benzisothiazolin-3-on in feindisperser Form vor oder es sind beide Wirkstoffe gelöst.

Als unpolare flüssige Medien dienen z. B. Aromaten, vorzugsweise Xylol und Toluol.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann auch gleichzeitig mit einem polaren und einem unpolaren flüssigen Medium kombiniert werden.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann zusätzlich zu 2-Methylisothiazolin-3-on und 1,2-Benzisothiazolin-3-on noch einen oder mehrere weitere biozide Wirkstoffe enthalten, die in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet ausgewählt werden. Spezielle Beispiele für solche zusätzliche bioziden Wirkstoffe sind nachfolgend angegeben.

15	Benzylalkohol
	2,4-Dichlorbenzylalkohol
	2-Phenoxyethanol
	2-Phenoxyethanolhemiformal
	Phenylethylalkohol
20	5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan
	Formaldehyd und Formaldehyd-Depotstoffe
	Dimethyloldimethylhydantoin
	Glyoxal
	Glutardialdehyd
25	Sorbinsäure
	Benzoessäure
	Salicylsäure
	p-Hydroxybenzoessäureester
	Chloracetamid
30	N-Methylolchloracetamid
	Phenole, wie p-Chlor-m-kresol und o-Phenylphenol
	N-Methylolharnstoff,
	N,N'-Dimethylolharnstoff
	Benzylformal
35	4,4-Dimethyl-1,3-oxazolidin
	1,3,5-Hexahydrotriazinderivate

Quartäre Ammoniumverbindungen, wie

N-Alkyl-N,N-dimethylbenzylammoniumchlorid und

Di-n-decyldimethylammoniumchlord

Cetylpyridiniumchlorid

5 Diguanidin

Polybiguanid

Chlorhexidin

1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan

3,5-Dichlor-4-hydroxybenzaldehyd

10 Ethylenglykolhemiformal

Tetra-(hydroxymethyl)-phosphoniumsalze

Dichlorophen

2,2-Dibrom-3-nitrilopropionsäureamid

3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbammat

15 Methyl-N-benzimidazol-2-ylcarbammat

2-n-Octylisothiazolin-3-on

4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on

4,5-Trimethylen-2-methylisothiazolin-3-on

2,2'-Dithio-dibenzoessäure-di-N-methylamid

20 Benzisothiazolinonderivate

2-Thiocyanomethylthiobenzthiazöl

C-Formale, wie

2-Hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propandiol

2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol

25 Methylenbisthiocyanat

Umsetzungsprodukte von Allantoin

Als solche weiteren bioziden Wirkstoffe sind 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbammat, 2-n-Octylisothiazolin-3-on, Formaldehyd oder ein Formaldehyd-Depotstoff sowie 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol bevorzugt.

30

Beispiele für den Formaldehyd-Depotstoff sind

35 N-Formale, wie

N,N'-Dimethylolharnstoff



N-Methylolharnstoff

Dimethyloldimethylhydantoin

N-Methylolchloracetamid

Umsetzungsprodukte von Allantoin

5 Glykolformale, wie

Ethylenglykolformal

Butyldiglykolformal

Benzylformal

10

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann daneben noch andere übliche Bestandteile enthalten, die dem Fachmann auf dem Gebiet der Biozide als Zusatzstoffe bekannt sind. Es sind dies z.B. Verdickungsmittel, Entschäumer, Stoffe zur Einstellung des pH-Werts, Duftstoffe, Dispergierhilfsmittel und färbende Stoffe.

15

20

Das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 1,2-Benzisothiazolin-3-on sind bekannte Stoffe. Das 2-Methylisothiazolin-3-on kann beispielsweise gemäß der US 5466818 hergestellt werden. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt läßt sich z.B. durch Säulenchromatographie reinigen.

25

Das 1,2-Benzisothiazolin-3-on ist im Handel erhältlich, beispielsweise unter dem Handelsnamen Acticide® BW 20 und Acticide® BIT von der Fa. Thor Chemie GmbH.

30

Das 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbammat ist gleichfalls im Handel erhältlich, beispielsweise von der Fa. Troy Chemical Company unter den Handelsnamen Polyphase®, Polyphase® AF-1 und Polyphase® NP-1, oder von der Fa. Olin Corporation unter dem Handelsnamen Omacide® IPBC 100.

35

Auch das 2-n-Octylisothiazolin-3-on ist im Handel erhältlich, beispielsweise von der Fa. Thor Chemie GmbH unter dem Handelsnamen Acticide® OIT.

Schließlich ist das 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol im Handel erhältlich, beispielsweise von der Fa. Boots unter dem Handelsnamen Myacide® AS.

5

Bei der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um ein System, bei dem die Kombination aus 2-Methylisothiazolin-3-on und 1,2-Benzisothiazolin-3-on synergistisch eine biozide Wirkung entfaltet, die größer ist als jene, die jede dieser Verbindungen allein aufweist.

10

Auch soweit die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung gemäß weiteren Ausführungsformen der Erfindung neben der Zweierkombination aus 2-Methylisothiazolin-3-on und 1,2-Benzisothiazolin-3-on zusätzlich einen der weiteren bioziden Wirkstoffe 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamate, 2-n-Octylisothiazolin-3-on, Formaldehyd oder Formaldehyd-Depotstoff oder 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol enthält, wird eine synergistische biozide Wirkung erzielt, die größer ist als jene, welche die vorgenannte Zweierkombination und jeder dieser weiteren Wirkstoffe allein aufweist.

15

20

Wenn die Zweierkombination zusammen mit einem der vorgenannten weiteren bioziden Wirkstoffe eingesetzt wird, enthält sie das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 1,2-Benzisothiazolin-3-on vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 1:1. Es kann aber auch jedes andere Gewichtsverhältnis gewählt werden, soweit dabei eine synergistische Wirkung erzielt wird.

25

30

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann auf sehr unterschiedlichen Gebieten eingesetzt werden. Sie eignet sich beispielsweise für den Einsatz in Anstrichmitteln, Putzen, Ligninsulfonaten, Kreideaufschlämmungen, Klebstoffen, Photochemikalien, caseinhaltigen Produkten, stärkehaltigen Pro-

35

dukten, Bitumenemulsionen, Tensidlösungen, Kraftstoffen, Reinigungsmitteln, kosmetischen Produkten, Wasserkreisläufen, Polymerdispersionen und Kühlschmierstoffen gegen den Befall durch beispielsweise Bakterien, filamentöse Pilze, Hefen und Algen.

Bei der praktischen Anwendung kann die Biozidzusammensetzung entweder als fertiges Gemisch oder durch getrennte Zugabe der Biozide und der übrigen Komponenten der Zusammensetzung in den zu konservierenden Stoff eingebracht werden.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

In allen Beispielen, in denen ein Wirkstoffgemisch aus MIT und BIT sowie zusätzlich ein weiterer biozider Wirkstoff eingesetzt wurde, betrug das Gewichtsverhältnis von MIT zu BIT 1:1.

#### Beispiel 1

Mit diesem Beispiel wird der Synergismus der beiden wesentlichen Wirkstoffe in der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung aufgezeigt.

Dazu wurden wäßrige Gemische mit unterschiedlichen Konzentrationen an 2-Methylisothiazolin-3-on (MIT) und 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) hergestellt und die Wirkung dieser Gemische auf *Escherichia coli* (International Mycological Institute, Stammnummer IMI 362054) geprüft.

Die wäßrigen Gemische enthielten außer der Biozidkomponente und Wasser noch ein Nährmedium, nämlich eine Müller-Hinton-Bouillon (Handelsprodukt "Merck Nr. 10393"). Die Zelldichte von *Escherichia coli* lag bei  $10^6$  Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

In der nachfolgenden Tabelle I sind die verwendeten Konzentrationen von MIT und BIT angegeben. Ferner ist daraus ersichtlich, ob jeweils ein Wachstum des Mikroorganismus stattfand (Symbol "+") oder nicht (Symbol "-").

Die Tabelle I zeigt somit auch die minimalen Hemmkonzentrationen (MHK). Hiernach ergibt sich beim Einsatz von MIT allein ein MHK-Wert von 17,5 ppm und beim Einsatz von BIT allein ein MHK-Wert von 25 ppm. Dagegen sind die MHK-Werte von Gemischen aus MIT und BIT deutlich niedriger, das heißt MIT und BIT wirken in ihrer Kombination synergistisch.

Tabelle I

MHK-Werte bezüglich *Escherichia coli*  
bei einer Inkubationszeit von 72 h

20	Konzentration MIT (ppm)	Konzentration BIT (ppm)													
		35	30	25	20	17,5	15	12,5	10	7,5	5	2,5	1	0	
25	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	
30	7,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	
	5	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	
	2,5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	1	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	0	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	

Der auftretende Synergismus wird mittels der in der Tabelle II angegebenen Berechnung des Synergieindex zahlenmäßig dargestellt. Die Berechnung des Synergieindex erfolgt nach der

Methode von F.C. Kull et al., Applied Microbiology, Bd. 9 (1961), S. 538. Hier wird der Synergieindex mit der folgenden Formel berechnet:

5 Synergieindex  $SI = Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$ .

Bei der Anwendung dieser Formel auf das hier geprüfte Biozid-  
system haben die Größen in der Formel folgende Bedeutung:

10  $Q_a =$  ~~die~~ Konzentration von BIT im Biozidgemisch aus ~~dem~~ BIT  
Grund MIT

$Q_A =$  Konzentration von BIT als einziges Biozid

15       $Q_b$  =    Konzentration von MIT im Biozidgemisch aus MIT  
             und BIT

$Q_B =$  Konzentration von MIT als einziges Biozid

20 Wenn der Synergieindex einen Wert von über 1 aufweist, bedeutet dies, daß ein Antagonismus vorliegt. Wenn der Synergieindex den Wert 1 annimmt, bedeutet dies, daß eine Addition der Wirkung der beiden Biozide gegeben ist. Wenn der Synergieindex einen Wert von unter 1 annimmt, bedeutet dies, daß ein Synergismus der beiden Biozide besteht.

Tabelle II

Berechnung des Synergieindex bezüglich *Escherichia coli*  
bei einer Inkubationszeit von 72 h

	MHK bei		Gesamt- konzentration BIT+MIT	Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergie- index
	BIT- Konzentration	MIT Konzentration		BIT	MIT			
10	$Q_a$ (ppm)	$Q_b$ (ppm)	$Q_a + Q_b$ (ppm)	(Gew%)	(Gew%)			$Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
	0	17,5	17,5	0,00	100,00	0,00	1,00	1,00
	1	15	16	6,3	93,8	0,04	0,86	0,90
15	2,5	10	12,5	20,0	80,0	0,10	0,57	0,67
	7,5	7,5	15	50,0	50,0	0,30	0,43	0,73
	12,5	5	17,5	71,4	28,6	0,50	0,29	0,79
	20	2,5	22,5	88,9	11,1	0,80	0,14	0,94
20	25	0	25	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Aus der Tabelle II ist ersichtlich, daß der optimale Synergismus, d.h. der niedrigste Synergieindex (0,67) eines MIT/BIT-Gemisches, bei einem Gemisch aus 80 Gew% MIT und 20 Gew% BIT liegt.

Beispiel 2

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus der beiden Wirkstoffe MIT und BIT gegenüber dem Mikroorganismus *Pseudomonas putida* aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Müller-Hinton-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei  $10^6$  Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 48 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle III sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 12,5 ppm und beim Einsatz von BIT allein 60 ppm.

Tabelle III

MHK-Werte bezüglich *Pseudomonas putida*  
bei einer Inkubationszeit von 48 h

Konz. MIT (ppm)	Konzentration BIT (ppm)													
	00	70	60	50	40	30	25	20	15	10	7,5	5	2,5	1
17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und BIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle IV. Hiernach lag bei *Pseudomonas putida* der niedrigste Synergieindex (0,50) bei einem Gemisch aus 3,8 Gew% MIT und 96,2 Gew% BIT.

Tabelle IV

Berechnung des Synergieindex bezüglich *Pseudomonas putida* bei einer Inkubationszeit von 48 h

10

	MHK bei		Gesamt-konzentration BIT+MIT	Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergieindex
	BIT Konzentration $Q_a$ (ppm)	MIT Konzentration $Q_b$ (ppm)		BIT (Gew%)	MIT (Gew%)			
			$Q_a + Q_b$ (ppm)					$Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
20	0	12,5	12,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	2,5	10	12,5	20,0	80,0	0,04	0,80	0,84
	5	7,5	12,5	40,0	60,0	0,08	0,60	0,68
	15	5	20	75,0	25,0	0,25	0,40	0,65
	20	2,5	22,5	88,9	11,1	0,33	0,20	0,53
25	25	1	26	96,2	3,8	0,42	0,08	0,50
	40	0,5	40,5	98,8	1,2	0,67	0,04	0,71
	60	0	60	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 3

30

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus von MIT und BIT gegenüber dem Mikroorganismus *Pseudomonas stutzeri* aufgezeigt.

35

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Müller-Hinton-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei  $10^6$  Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle V sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 12,5 ppm und beim Einsatz von BIT allein 20 ppm.

5

Tabelle V

MHK-Werte bezüglich *Pseudomonas stutzeri*  
bei einer Inkubationszeit von 72 h

10

Konzentration MIT (ppm)	Konzentration BIT (ppm)										
	30	25	20	15	10	7,5	5	2,5	1	0,5	0
15	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	7,5	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	5	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	2,5	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
25	1	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	0,5	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	0	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+

30

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und BIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle VI. Hiernach lag bei *Pseudomonas stutzeri* der niedrigste Synergieindex (0,65) bei einem Gemisch aus 50 Gew% MIT und 50 Gew% BIT.

35

Tabelle VI

Berechnung des Synergismus bezüglich *Pseudomonas stutzeri*  
bei einer Inkubationszeit von 72 h

5	MHK bei		Gesamt- konzentration BIT+MIT	Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergie- index
	BIT Konzentration $Q_a$ (ppm)	MIT Konzentration $Q_b$ (ppm)		BIT (Gew%)	MIT (Gew%)			
10			$Q_a + Q_b$ (ppm)					$Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
	0	12,5	12,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
15	0,5	10	10,5	4,8	95,2	0,03	0,80	0,83
	5	5	10	50,0	50,0	0,25	0,40	0,65
	10	2,5	12,5	80,0	20,0	0,50	0,20	0,70
	15	1	16	93,8	6,3	0,75	0,08	0,83
20	20	0	20	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 4

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus der beiden  
Wirkstoffe MIT und BIT gegenüber dem Mikroorganismus  
25 *Klebsiella pneumoniae* aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Müller-Hinton-  
Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei  $10^6$  Keime/ml.  
Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25°C. Jede Probe wurde  
30 mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle VII sind die MHK-Werte der  
geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert  
beim Einsatz von MIT allein betrug 20 ppm und beim Einsatz  
35 von BIT allein 25 ppm.

Tabelle VII

MHK-Werte bezüglich *Klebsiella pneumoniae*  
bei einer Inkubationszeit von 72 h

5	Konzentration MIT (ppm)	Konzentration BIT (ppm)										
		35	30	25	20	15	10	7,5	5	2,5	1	0
10	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
15	10	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	7,5	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	5	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	2,5	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
	1	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
20	0	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und BIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der

25 Tabelle VIII. Hiernach lag bei *Pseudomonas aeruginosa* der niedrigste Synergieindex (0,68) bei einem Gemisch aus 50 Gew% MIT und 50 Gew% BIT.

Tabelle VIII

Berechnung des Synergieindex bezüglich *Klebsiella pneumoniae*  
bei einer Inkubationszeit von 72 h

	MHK bei		Gesamt- konzentration BIT+MIT	Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergie- index
	BIT Konzentration	MIT Konzentration		BIT	MIT			
	$Q_a$ (ppm)	$Q_b$ (ppm)	$Q_a + Q_b$ (ppm)	(Gew%)	(Gew%)			$Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
5	0	20	20	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
10	2,5	12,5	15	16,7	83,3	0,10	0,63	0,73
15	5	10	15	33,3	66,7	0,20	0,50	0,70
	7,5	7,5	15	50,0	50,0	0,30	0,38	0,68
	15	5	20	75,0	25,0	0,60	0,25	0,85
20	25	0	25	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 5

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus der beiden  
Wirkstoffe MIT und BIT gegenüber dem Mikroorganismus  
*Pseudomonas aeruginosa* aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Müller-Hinton-  
Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei  $10^6$  Keime/ml.  
Die Inkubationszeit betrug 48 h bei 25°C. Jede Probe wurde  
mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle IX sind die MHK-Werte der  
geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert  
beim Einsatz von MIT allein betrug 30 ppm und beim Einsatz  
von BIT allein 150 ppm.

Tabelle IX

MHK-Werte bezüglich *Pseudomonas aeruginosa*  
bei einer Inkubationszeit von 48 h

5	Konzentration MIT (ppm)	Konzentration BIT (ppm)										
		200	175	150	125	100	75	50	25	10	5	0
10	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	10	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
15	5	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	2,5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	1	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
	0	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+

20

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und BIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle X. Hiernach lag bei *Pseudomonas aeruginosa* der niedrigste Synergieindex (0,67) bei einem Gemisch aus 16,7

25 Gew% MIT und 83,3 Gew% BIT.

Tabelle X

Berechnung des Synergieindex bezüglich *Pseudomonas aeruginosa*  
bei einer Inkubationszeit von 48 h

BIT Konzentration $Q_a$ (ppm)	MHK bei MIT Konzentration $Q_b$ (ppm)	Gesamt- konzentration BIT+MIT $Q_a + Q_b$ (ppm)	Konzentration BIT MIT (Gew%) (Gew%)		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergie- index $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
0	30	30	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
10	20	30	33,3	66,7	0,07	0,67	0,73
50	10	60	83,3	16,7	0,33	0,33	0,67
100	5	105	95,2	4,8	0,67	0,17	0,83
125	2,5	127,5	98,0	2,0	0,83	0,08	0,92
150	0	150	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 6

Es wurde eine Biozidzusammensetzung aus folgenden Komponenten  
hergestellt:

<u>Komponente</u>	<u>Menge (Gew%)</u>
2-Methylisothiazolin-3-on (98 gew%-ig)	5,1
1,2-Benzisothiazolin-3-on (in Form eines Gemisches aus 74,6 Gew% BIT und 25,4 Gew% Wasser; Handelsprodukt "Acticide® BIT" der Firma Thor Chemie GmbH)	6,7
Polyethylenglykol (mittlere Molmasse 400 g/mol)	<u>88,2</u> 100,0

Die fertige Formulierung der Biozidzusammensetzung ist eine klare Lösung, was auf das Polyethylenglykol zurückzuführen ist. Die Lösung eignet sich für den Einsatz z. B. in Anstrichmitteln, Polymerdispersionen, Putzmörtelsystemen und Kühlschmierstoffen gegen den Befall durch Bakterien, filamentöse Pilze und Hefen.

#### Beispiel 7

Es wurde eine Biozidzusammensetzung aus den folgenden Komponenten hergestellt:

<u>Komponente</u>	<u>Menge (Gew%)</u>
2-Methylisothiazolin-3-on (in Form einer Lösung von 20 Gew% MIT in Wasser)	25
1,2-Benzisothiazolin-3-on (in Form einer Suspension von von 20 Gew% BIT in Wasser; Handelsprodukt "Acticide® BW 20" der Firma Thor Chemie GmbH)	25
Verdicker auf Xanthan-Basis (Handelsprodukt "Rhodopol 50 MD" der Firma Rhône-Poulenc)	0,4
Entschäumer (Handelsprodukt "Drewplus T 4202" der Firma Drew Ameroid)	0,1
Wasser	<u>49,5</u>
	100,0



In der fertigen Formulierung der Biozidzusammensetzung liegt das BIT in fein suspendierter Form vor. Die Formulierung eignet sich für die Einsatzzwecke, die vorstehend in der Beschreibung angegeben sind.

### Beispiel 8

Es wurde eine Biozidzusammensetzung aus folgenden Komponenten hergestellt:

<u>Komponente</u>	<u>Menge (Gew%)</u>
1,2-Benzisothiazolin-3-on (als Gemisch aus 74,6 Gew% BIT und 25,4 Gew% Wasser)	3,35
Wasser	92,8
Natriumhydroxidlösung (50 gew%-ig in Wasser)	1,3
2-Methylisothiazolin-3-on (98 gew%-ig)	2,55
	<hr/> 100,00

Das BIT-Wasser-Gemisch (Gewichtsverhältnis 74,6:25,4) wurde mit dem zusätzlichen Wasser versetzt und dann durch Zugabe der Natriumhydroxidlösung in eine Lösung überführt, die wegen der Bildung des entsprechenden Natriumsalzes entsteht. Schließlich wurde das MIT zugegeben. Die fertige Formulierung war eine klare Lösung und hatte einen pH-Wert von ca. 8,2.

Die fertige Formulierung der Biozidzusammensetzung eignet sich für die Einsatzzwecke, die vorstehend angegeben sind.

#### Beispiel 9

5

Es wurden erfindungsgemäße Biozidzusammensetzungen in eine Beschichtungsmasse A eingearbeitet, die zum Beschichten von Fassaden dient. Bei dieser Beschichtungsmasse handelt es sich um einen Putz auf der Basis einer wäßrigen Polymerdispersion, der unter der Kennzeichnung "Granol KR 3.0" im Handel (Firma Steinwerke Kupferdreh GmbH) erhältlich ist. Der Zusatz der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung diente der Konservierung der Beschichtungsmasse vor ihrer Verwendung, d.h. während der Lagerung in ihren Gebinden.

15

Es wurden jeweils 50 g der Beschichtungsmasse A mit den in der nachfolgenden Tabelle XI angegebenen Bioziden versetzt. Die genannten Biozidmengen beziehen sich auf die Menge der Beschichtungsmasse A. In den Gemischen MIT/BIT lagen die beiden Biozide im Gewichtsverhältnis von 1:1 vor.

20

Außer einer Blindprobe ohne Biozidzusatz wurde jede Probe der Beschichtungsmasse A mit 1 ml eines Standard-Bakterieninokulums versetzt, das folgende Bakterienstämme enthielt:

25

Shewanella putrefaciens  
Alcaligenes faecalis  
Serratia liquefaciens  
Klebsiella species  
30 Proteus penneri/vulgaris  
Providencia rettgeri  
Pseudomonas fluorescens  
Pseudomonas aeruginosa  
Pseudomonas stutzeri  
35 Escherichia coli  
Corynebacterium pseudodiphtheriae

Cellulomonas flavigena  
Corynebacterium species

Die Zelldichte des Inoculums lag bei  $10^{10}$  bis  $3 \cdot 10^{10}$  Keime/ml, die Zelldichte der Proben bei  $2 \cdot 10^8$  bis  $6 \cdot 10^8$  Keime/g. Die Proben wurden 7 Tage bei  $30^\circ\text{C}$  gelagert. Anschließend wurde von jeder Probe ein Ausstrich auf einer Nutrient-Agar-Platte hergestellt, 48 h bei  $30^\circ\text{C}$  gelagert und dann hinsichtlich des Bakterienwachstums beurteilt. Dabei wurde folgender Bewertungsmaßstab angewandt:

- |   |   |  |
|---|---|--|
| 0 | = | kein Wachstum  |
| 1 | = | minimales Wachstum bis zu 10 Kolonien  |
| 2 | = | leichtes Wachstum bis zu 100 Kolonien  |
| 3 | = | mäßiges Wachstum bis zu 300 Kolonien   |
| 4 | = | gleichmäßiges Wachstum, einzelne Kolonien noch erkennbar                                   |
| 5 | = | starkes Wachstum, zu viele Kolonien zum Auszählen, aber nicht gesamte Oberfläche bewachsen |
| 6 | = | flächiges Wachstum, kaum Einzelkolonien, gesamte Ausstrichfläche bewachsen                 |

Wenn das Bakterienwachstum mit einem Wert von unter 6 beurteilt wurde, fügte man der zugehörigen ursprünglichen 50g-Probe ein zweites Bakterieninoculum der vorgenannten Art zu und lagerte sie wieder 7 Tage bei  $30^\circ\text{C}$ . Anschließend wurde erneut ein Ausstrich auf einer Nutrient-Agar-Platte hergestellt, der nach einer Lagerzeit von 48 h bei  $30^\circ\text{C}$  wiederum auf sein Bakterienwachstum hin geprüft wurde.

Wenn bei einer Probe das Bakterienwachstum des Ausstrichs den Wert 6 erhielt, wurde damit die Prüfung dieser Probe beendet. Solange eine Probe diesen Wert nicht erreicht hat, wurde sie erneut in der vorgenannten Weise mit einem Bakterieninoculum versetzt und gelagert sowie durch einen Ausstrich überprüft. Dieses Vorgehen wurde nötigenfalls wiederholt, wobei höchstens vier Bakterieninoculi je Probe zugesetzt wurden.

In der Tabelle XI sind die Ergebnisse für die Beschichtungsmasse A zusammengefaßt.

5

Tabelle XI

## Beschichtungsmasse A

10	Biozid (Gew%)	Bakterienwachstum (7 Tage + 48 h nach 4. Inokulation)
15	ohne	(Wachstum schon nach 1. Inokulation)
	BIT 0,005	(Wachstum schon nach 1. Inokulation)
	0,01	(Wachstum schon nach 1. Inokulation)
	0,015	(Wachstum schon nach 2. Inokulation)
	0,02	(Wachstum schon nach 2. Inokulation)
20	0,03	(Wachstum schon nach 3. Inokulation)
	MIT 0,005	6
	0,01	5
	0,015	5
25	0,02	4
	0,03	0
	MIT/BIT 0,005	5
	0,01	0
30	0,015	0
	0,02	0
	0,03	0

35 Aus der Tabelle XI ist ersichtlich, daß die Probe ohne Biozidzusatz bereits nach dem ersten Inoculum ein volles Bakterienwachstum ergab.

Im Falle des Zusatzes von BIT allein war das volle Bakterienwachstum bei 0,005 Gew% BIT bereits nach der ersten Inokulation, bei 0,015 Gew% BIT nach der zweiten Inokulation und bei 0,03 Gew% BIT nach der dritten Inokulation erreicht.

5

Im Falle des Zusatzes von MIT allein wurde das volle Bakterienwachstum erst nach vier Inokulationen erreicht, und zwar bei der kleinsten Biozidmenge von 0,005 Gew%. Aber auch bei den höheren Biozidkonzentrationen von 0,01, 0,015 und 0,02 Gew% MIT wurde noch ein gleichmäßiges bis starkes Bakterienwachstum festgestellt. Nur bei der Probe mit der höchsten Konzentration von 0,03 Gew% MIT wurde auch nach vier Inokulationen kein Bakterienwachstum festgestellt.

10

15

Dagegen erwies sich die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung aus MIT und BIT als wesentlich wirksamer. Nach vier Inokulationen trat nur bei der geringsten Konzentration von 0,005 Gew% MIT/BIT noch ein deutliches Bakterienwachstum ein. Bei den höheren Konzentrationen im Bereich von 0,01 bis 0,03 Gew% MIT/BIT wurde das Bakterienwachstum in der Beschichtungsmasse A vollkommen verhindert.

20

#### Beispiel 10

25

Beispiel 9 wurde wiederholt, jedoch unter Einsatz der Beschichtungsmasse B anstelle der Beschichtungsmasse A.

30

Bei der Beschichtungsmasse B handelt es sich um einen besonders emissionsarmen Putz auf der Basis einer Polymerdispersion, der unter der Kennzeichnung "Granol KR 3.0 LF" im Handel (Firma Steinwerke Kupferdreh GmbH) erhältlich ist.

Die Ergebnisse mit der Beschichtungsmasse B sind in der nachfolgenden Tabelle XII zusammengefaßt.

35

Tabelle XII

## Beschichtungsmasse B

5	Biozid (Gew%)	Bakterienwachstum (7 Tage + 48 h nach 4. Inokulation)
10	ohne	(Wachstum schon nach 1. Inokulation)
	BIT 0,005	(Wachstum schon nach 1. Inokulation)
	0,01	(Wachstum schon nach 1. Inokulation)
	0,015	(Wachstum schon nach 2. Inokulation)
15	0,02	(Wachstum schon nach 2. Inokulation)
	0,03	(Wachstum schon nach 3. Inokulation)
	MIT 0,005	4
	0,01	1
20	0,015	1
	0,02	0
	0,03	0
	MIT/BIT 0,005	5
25	0,01	0
	0,015	0
	0,02	0
	0,03	0

30

Die Ergebnisse mit der Beschichtungsmasse B entsprechen weitgehend jenen bei der Beschichtungsmasse A.

35

Auch im Falle der Beschichtungsmasse B erfolgte schon nach der ersten Inokulation ein volles Bakterienwachstum.

Beim Einsatz von BIT allein war spätestens nach der dritten Inokulation vollständiger Bakterienbefall zu beobachten.

5 Bei Verwendung von MIT allein konnte nach der vierten Inokulation nur mit den höchsten Konzentrationen von 0,02 und 0,03 Gew% das Bakterienwachstum ganz verhindert werden.

10 Dagegen gelang es mit der erfindungsgemäßen Kombination MIT/BIT, bereits mit der relativ niedrigen Konzentration von 0,01 Gew% das Bakterienwachstum vollkommen zu unterdrücken.

#### Beispiel 11

15 Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus der beiden Wirkstoffe MIT und BIT gegenüber dem Mikroorganismus *Aspergillus niger* aufgezeigt.

20 Die Versuchsansätze enthielten ein Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Sporenkonzentration lag bei  $10^6$  pro ml. Die Inkubationszeit betrug 96 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

25 Aus der nachfolgenden Tabelle XIII sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 750 ppm und beim Einsatz von BIT allein 100 ppm.

Tabelle XIII

MHK-Werte bezüglich *Aspergillus niger*  
bei einer Inkubationszeit von 96 h

5

Konz. MIT (ppm)	Konzentration BIT (ppm)							
	150	100	75	50	25	10	5	0
10	750	-	-	-	-	-	-	-
	500	-	-	-	-	-	+	+
	250	-	-	-	-	+	+	+
	100	-	-	-	+	+	+	+
	75	-	-	-	+	+	+	+
15	50	-	-	-	+	+	+	+
	25	-	-	-	+	+	+	+
	10	-	-	+	+	+	+	+
	0	-	-	+	+	+	+	+

20

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und BIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XIV. Hiernach lag bei *Aspergillus niger* der niedrigste Synergieindex (0,57) bei einem Gemisch aus 50 Gew% MIT und 50 Gew% BIT.

25



Tabelle XIV

Berechnung des Synergieindex bezüglich *Aspergillus niger*  
bei einer Inkubationszeit von 96 h

	MHK bei		Gesamt- konzentration MIT+BIT	Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergie- index
	MIT Konzentration $Q_a$ (ppm)	BIT Konzentration $Q_b$ (ppm)		MIT (Gew%)	BIT (Gew%)			
			$Q_a + Q_b$ (ppm)					$Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
5								
10	0	100	100	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
15	25	75	100	25,0	75,0	0,03	0,75	0,78
	50	75	125	40,0	60,0	0,07	0,75	0,82
	50	50	100	50,0	50,0	0,07	0,50	0,57
	75	75	150	50,0	50,0	0,10	0,75	0,85
	75	50	125	60,0	40,0	0,10	0,50	0,60
20	100	50	150	66,7	33,3	0,13	0,50	0,63
	250	50	300	83,3	16,7	0,33	0,50	0,83
	250	25	275	90,9	9,1	0,33	0,25	0,58
	500	25	525	95,2	4,8	0,67	0,25	0,92
	500	10	510	98,0	2,0	0,67	0,10	0,77
25	750	0	750	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 12

30 Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus der beiden  
Wirkstoffe MIT und BIT gegenüber dem Mikroorganismus  
*Penicillium funiculosum* aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten eine Sabouraud-Maltose-  
35 Bouillon als Nährmedium. Die Sporenkonzentration lag bei  $10^6$   
pro ml. Die Inkubationszeit betrug 96 h bei 25°C. Jede Probe  
wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle XV sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 200 ppm und beim Einsatz von BIT allein 40 ppm.

5

Tabelle XV

MHK-Werte bezüglich *Penicillium funiculosum*  
bei einer Inkubationszeit von 96 h

10

Konz. MIT (ppm)	Konzentration BIT (ppm)							
	75	50	40	30	20	15	10	0
15	200	-	-	-	-	-	-	-
	150	-	-	-	-	-	-	+
	100	-	-	-	-	-	-	+
	75	-	-	-	-	-	+	+
	50	-	-	-	-	+	+	+
20	25	-	-	-	-	+	+	+
	10	-	-	-	-	+	+	+
	5	-	-	-	+	+	+	+
	0	-	-	-	+	+	+	+

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und BIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XVI. Hiernach lag bei *Penicillium funiculosum* der niedrigste Synergieindex (0,55) bei einem Gemisch aus 33,3 Gew% MIT und 66,7 Gew% BIT.

Tabelle XVI

Berechnung des Synergieindex bezüglich *Penicillium funiculosum* bei einer Inkubationszeit von 96 h

	MHK bei		Gesamt-konzentration MIT+BIT $Q_a + Q_b$ (ppm)	Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergieindex $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
	MIT Konzentration $Q_a$ (ppm)	BIT Konzentration $Q_b$ (ppm)		MIT (Gew%)	BIT (Gew%)			
0	0	40	40	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
10	10	30	40	25,0	75,0	0,05	0,75	0,80
10	10	20	30	33,3	66,7	0,05	0,50	0,55
25	25	30	55	45,5	54,5	0,13	0,75	0,88
25	25	20	45	55,6	44,4	0,13	0,50	0,63
50	50	20	70	71,4	28,6	0,25	0,50	0,75
75	75	20	95	78,9	21,1	0,38	0,50	0,88
75	75	15	90	83,3	16,7	0,38	0,38	0,75
100	100	15	115	87,0	13,0	0,50	0,38	0,88
30	100	10	110	90,9	9,1	0,50	0,25	0,75
200	200	0	200	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 13

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus eines Wirkstoffgemisches, das außer MIT und BIT noch zusätzlich 3-  
5 Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat (IPBC) enthält, gegenüber dem Mikroorganismus *Aspergillus niger* aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Sporenkonzentration lag bei  $10^6$   
10 pro ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle XVII sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert  
15 beim Einsatz des Gemisches MIT/BIT allein betrug 150 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 2,5 ppm.

Tabelle XVII

MHK-Werte bezüglich *Aspergillus niger*  
bei einer Inkubationszeit von 72 h

5	Konz.	Konzentration IPBC (ppm)										
	MIT/BIT (ppm)	5	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0,75	0
10	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	225	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	175	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	125	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	50	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	25	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
20	10	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	0	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+

Beim Einsatz des vorgenannten Gemisches aus MIT und BIT sowie einem Zusatz an IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XVIII. Hiernach lag bei *Aspergillus niger* der niedrigste Synergieindex (0,80) bei einem Gemisch aus einerseits 99,0 Gew% MIT/BIT und andererseits 1,0 Gew% IPBC.

Tabelle XVIII

Berechnung des Synergieindex bezüglich *Aspergillus niger*  
bei einer Inkubationszeit von 72 h

	MHK bei		Gesamt- konzentration MIT/BIT +IPBC $Q_a + Q_b$ (ppm)	Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergie- index  $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
	MIT/BIT Konzentration $Q_a$ (ppm)	IPBC Konzentration $Q_b$ (ppm)		MIT/BIT (Gew%)	IPBC (Gew%)			
5								
10								
15	150	0	150	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00
	75	0,75	75,75	99,0	1,0	0,50	0,30	0,80
	75	1	76	98,7	1,3	0,50	0,40	0,90
	50	1,5	51,5	97,1	2,9	0,33	0,60	0,93
	0	2,5	2,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00

20

Beispiel 14

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus eines  
Wirkstoffgemisches, das außer MIT und BIT noch zusätzlich  
25 IPBC enthält, gegenüber dem Mikroorganismus *Penicillium  
funiculosum* aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten eine Sabouraud-Maltose-  
Bouillon als Nährmedium. Die Sporenkonzentration lag bei  $10^6$   
30 pro ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25°C. Jede Probe  
wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle XIX sind die MHK-Werte der  
geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert  
35 beim Einsatz des Gemisches MIT/BIT allein betrug 20 ppm und  
beim Einsatz von IPBC allein 0,75 ppm.

Tabelle XIX

MHK-Werte bezüglich *Penicillium funiculosum*  
bei einer Inkubationszeit von 72 h

5	Konz. MIT/BIT (ppm)	Konzentration IPBC (ppm)										
		2	1,75	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,3	0,2	0,1	0
10	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
20	7,5	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	0	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+

Beim Einsatz des vorgenannten Gemisches aus MIT und BIT sowie  
einem Zusatz an IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung  
des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XX. Hiernach  
lag bei *Penicillium funiculosum* der niedrigste Synergieindex  
(0,77) bei einem Gemisch aus einerseits 98,0 Gew% MIT/BIT und  
andererseits 2,0 Gew% IPBC.

Tabelle XX

Berechnung des Synergieindex bezüglich Penicillium  
funiculosum bei einer Inkubationszeit von 72 h

MIT/BIT Konzentration	MHK bei		Gesamt- konzentration MIT/BIT +IPBC $Q_a + Q_b$ (ppm)	Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergie- index  $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
	IPBC Konzentration $Q_b$ (ppm)			MIT/BIT (Gew%)	IPBC (Gew%)			
0	0,75		0,75	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
10	0,3		10,3	97,1	2,9	0,50	0,40	0,90
10	0,2		10,2	98,0	2,0	0,50	0,27	0,77
12,5	0,2		12,7	98,4	1,6	0,63	0,27	0,89
15	0,1		15,1	99,3	0,7	0,75	0,13	0,88
20	0		20	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 15

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus eines  
Wirkstoffgemisches, das außer MIT und BIT noch zusätzlich 2-  
n-Octylisothiazolin-3-on (OIT) enthält, gegenüber dem  
Mikroorganismus Aspergillus niger aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten eine Sabouraud-Maltose-  
Bouillon als Nährmedium. Die Sporenkonzentration lag bei  $10^6$   
pro ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25°C. Jede Probe  
wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle XXI sind die MHK-Werte der  
geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert  
beim Einsatz des Gemisches MIT/BIT allein betrug 100 ppm und  
beim Einsatz von OIT allein 5 ppm.



Tabelle XXI

MHK-Werte bezüglich *Aspergillus niger*  
bei einer Inkubationszeit von 72 h

5

Konz. MIT/BIT (ppm)	Konzentration OIT (ppm)							
	10	7,5	5	2,5	1	0,5	0,25	0
200	-	-	-	-	-	-	-	-
150	-	-	-	-	-	-	-	-
100	-	-	-	-	-	-	-	-
80	-	-	-	-	-	-	-	+
60	-	-	-	-	-	+	+	+
40	-	-	-	-	+	+	+	+
30	-	-	-	-	+	+	+	+
20	-	-	-	+	+	+	+	+
10	-	-	-	+	+	+	+	+
0	-	-	-	+	+	+	+	+

20

Beim Einsatz des vorgenannten Gemisches aus MIT und BIT sowie einem Zusatz an OIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XXII. Hiernach lag bei *Aspergillus niger* der niedrigste Synergieindex (0,80) bei einem Gemisch aus einerseits 92,3 Gew% MIT/BIT und andererseits 7,7 Gew% OIT sowie auch bei einem Gemisch aus einerseits 98,4 Gew% MIT/BIT und andererseits 1,6 Gew% OIT.

25

Tabelle XXII

Berechnung des Synergieindex bezüglich *Aspergillus niger*  
bei einer Inkubationszeit von 72 h

5

	MHK bei		Gesamt- konzentration MIT/BIT +OIT $Q_a + Q_b$ (ppm)	Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergie- index  $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
	MIT/BIT Konzentration $Q_a$ (ppm)	OIT Konzentration $Q_b$ (ppm)		MIT/BIT (Gew%)	OIT (Gew%)			
10								
15	0	5	5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	30	2,5	32,5	92,3	7,7	0,30	0,50	0,80
	40	2,5	42,5	94,1	5,9	0,40	0,50	0,90
	60	1	61	98,4	1,6	0,60	0,20	0,80
	80	0,5	80,5	99,4	0,6	0,80	0,10	0,90
20	100	0	100	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 16

- 25 Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus eines Wirkstoffgemisches, das außer MIT und BIT noch zusätzlich OIT enthält, gegenüber dem Mikroorganismus *Penicillium funiculosum* aufgezeigt.
- 30 Die Versuchsansätze enthielten eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Sporenkonzentration lag bei  $10^6$  pro ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.
- 35 Aus der nachfolgenden Tabelle XXIII sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT/BIT allein betrug 50 ppm und beim Einsatz von OIT allein 5 ppm.

Tabelle XXIII

MHK-Werte bezüglich *Penicillium funiculosum*  
bei einer Inkubationszeit von 72 h

5	Konz. MIT/BIT (ppm)	Konzentration OIT (ppm)					
		5	2,5	1	0,5	0,25	0
	75	-	-	-	-	-	-
10	50	-	-	-	-	-	-
	25	-	-	-	-	-	+
	15	-	-	-	+	+	+
	10	-	-	+	+	+	+
	5	-	-	+	+	+	+
15	0	-	+	+	+	+	+

Beim Einsatz des vorgenannten Gemisches aus MIT und BIT sowie einem Zusatz an OIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XXIV. Hiernach lag bei *Penicillium funiculosum* der niedrigste Synergieindex (0,50) bei einem Gemisch aus einerseits 93,8 Gew% MIT/BIT und andererseits 6,2 Gew% OIT.

Tabelle XXIV

Berechnung des Synergieindex bezüglich *Penicillium funiculosum* bei einer Inkubationszeit von 72 h

5

	MHK bei		Gesamt- konzentration MIT/BIT +OIT $Q_a + Q_b$ (ppm)	Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergie- index  $Q_a/(Q_A+Q_b)/Q_B$
	MIT/BIT Konzentration $Q_a$ (ppm)	OIT Konzentration $Q_b$ (ppm)		MIT/BIT (Gew%)	OIT (Gew%)			
10								
15	0	5	5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	5	2,5	7,5	66,7	33,3	0,10	0,50	0,60
	10	2,5	12,5	80,0	20,0	0,20	0,50	0,70
	15	2,5	17,5	85,7	14,3	0,30	0,50	0,80
	15	1	16	93,8	6,2	0,30	0,20	0,50
20	25	1	26	96,2	3,8	0,50	0,20	0,70
	25	0,5	25,5	98,0	2,0	0,50	0,10	0,60
	25	0,25	25,25	99,0	1,0	0,50	0,05	0,55
	50	0	50	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

25

Beispiel 17

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus eines Wirkstoffgemisches, das außer MIT und BIT noch zusätzlich OIT enthält, gegenüber dem Mikroorganismus *Saccharomyces cerevisiae* aufgezeigt.

30

Die Versuchsansätze enthielten eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei  $10^6$  Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

35

Aus der nachfolgenden Tabelle XXV sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert

beim Einsatz von MIT/BIT allein betrug 40 ppm und beim Einsatz von OIT allein 5 ppm.

5

Tabelle XXV

MHK-Werte bezüglich *Saccharomyces cerevisiae*  
bei einer Inkubationszeit von 72 h

10	Konz. MIT/BIT (ppm)	Konzentration OIT (ppm)										
		20	15	12,5	10	7,5	5	2,5	1	0,5	0,25	0
15	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	20	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	15	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	10	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
25	5	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	0	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+

Beim Einsatz des vorgenannten Gemisches aus MIT und BIT sowie einem Zusatz an OIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XXVI. Hiernach lag bei *Saccharomyces cerevisiae* der niedrigste Synergieindex (0,80) bei einem Gemisch aus einerseits 99,2 Gew% MIT/BIT und andererseits 0,8 Gew% OIT.

Tabelle XXVI

Berechnung des Synergieindex bezüglich *Saccharomyces cerevisiae* bei einer Inkubationszeit von 72 h

	MHK bei		Gesamt-konzentration MIT/BIT +OIT $Q_a + Q_b$ (ppm)	Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergieindex  $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
	MIT/BIT Konzentration $Q_a$ (ppm)	OIT Konzentration $Q_b$ (ppm)		MIT/BIT (Gew%)	OIT (Gew%)			
15								
20	0	5	5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	30	1	31	96,8	3,2	0,75	0,20	0,95
	30	0,5	30,5	98,4	1,6	0,75	0,10	0,85
25	30	0,25	30,25	99,2	0,8	0,75	0,05	0,80
	40	0	40	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 18

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus eines  
5 Wirkstoffgemisches, das außer MIT und BIT noch zusätzlich OIT  
enthält, gegenüber dem Mikroorganismus *Pseudomonas aeruginosa*  
aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten eine Müller-Hinton-Bouillon  
10 als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei  $10^6$  Keime/ml. Die  
Inkubationszeit betrug 144 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit  
120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle XXVII sind die MHK-Werte der  
15 geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert  
beim Einsatz von MIT/BIT allein betrug 30 ppm und beim  
Einsatz von OIT allein lag er über 800 ppm.





Beim Einsatz des vorgenannten Gemisches aus MIT und BIT sowie einem Zusatz an OIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XXVIII. Hiernach lag bei *Pseudomonas aeruginosa* der niedrigste Synergieindex (0,53) bei einem Gemisch aus einerseits 44,4 Gew% MIT/BIT und andererseits 55,6 Gew% OIT.

Tabelle XXVIII

Berechnung des Synergieindex bezüglich *Pseudomonas aeruginosa* bei einer Inkubationszeit von 144 h

	MHK bei		Gesamt-konzentration MIT/BIT +OIT $Q_a + Q_b$ (ppm)	Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergieindex  $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
	MIT/BIT Konzentration $Q_a$ (ppm)	OIT Konzentration $Q_b$ (ppm)		MIT/BIT (Gew%)	OIT (Gew%)			
15								
20	0	900	900	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	5	700	705	0,7	99,3	0,13	0,78	0,90
	10	600	610	1,6	98,4	0,25	0,67	0,92
	10	500	510	2,0	98,0	0,25	0,56	0,81
25	10	400	410	2,4	97,6	0,25	0,44	0,69
	15	300	315	4,8	95,2	0,38	0,33	0,71
	15	200	215	7,0	93,0	0,38	0,22	0,60
	20	100	120	16,7	83,3	0,50	0,11	0,61
	20	75	95	21,1	78,9	0,50	0,08	0,58
30	20	50	70	28,6	71,4	0,50	0,06	0,56
	20	25	45	44,4	55,6	0,50	0,03	0,53
	40	0	40	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 19

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus eines Wirkstoffgemisches, das außer MIT und BIT noch zusätzlich Formaldehyd (HCHO) enthält, gegenüber dem Mikroorganismus *Escherichia coli* aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten eine Müller-Hinton-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei  $10^6$  Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 48 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle XXIX sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT/BIT allein betrug 25 ppm und beim Einsatz von HCHO allein 300 ppm.

Tabelle XXIX  
 MHK-Werte bezüglich *Escherichia coli*  
 bei einer Inkubationszeit von 48 h

Konz. MIT/BIT (ppm)	1000	900	800	700	600	500	400	300	200	100	50	0
45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
10	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
7,5	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
5	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
0	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+

Beim Einsatz des vorgenannten Gemisches aus MIT und BIT sowie eines Zusatzes an HCHO trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XXX. Hiernach lag bei *Escherichia coli* der niedrigste Synergieindex (0,77) bei einem Gemisch aus einerseits 23,1 Gew% MIT/BIT und andererseits 76,9 Gew% HCHO.

Tabelle XXX

Berechnung des Synergieindex bezüglich *Escherichia coli* bei einer Inkubationszeit von 48 h

MIT/BIT Konzentration $Q_a$ (ppm)	MHK bei HCHO Konzentration $Q_b$ (ppm)	Gesamt- konzentration MIT/BIT +HCHO $Q_a + Q_b$ (ppm)	Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergie- index  $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
			MIT/BIT (Gew%)	HCHO (Gew%)			
0	300	300	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
7,5	200	207,5	3,6	96,4	0,30	0,67	0,97
12,5	100	112,5	11,1	88,9	0,50	0,33	0,83
15	50	65	23,1	76,9	0,60	0,17	0,77
25	0	25	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 20

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus eines Wirkstoffgemisches, das außer MIT und BIT noch zusätzlich HCHO enthält, gegenüber dem Mikroorganismus *Pseudomonas aeruginosa* aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten eine Müller-Hinton-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei  $10^6$  Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 48 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle XXXI sind die MHK-Werte der  
geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert  
beim Einsatz von MIT/BIT allein betrug 30 ppm und beim  
5 Einsatz von HCHO allein 300 ppm.

Tabelle XXXI

MHK-Werte bezüglich *Pseudomonas aeruginosa*  
bei einer Inkubationszeit von 48 h

10

15

20

25

Konz. MIT/BIT (ppm)	Konzentration HCHO (ppm)												
	1000	900	800	700	600	500	400	300	200	100	50	0	
45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
7,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
5	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
0	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+

Beim Einsatz des vorgenannten Gemisches aus MIT und BIT sowie eines Zusatzes an HCHO trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XXXII. Hiernach lag bei *Pseudomonas aeruginosa* der niedrigste Synergieindex (0,75) bei einem Gemisch aus einerseits 11,1 Gew% MIT/BIT und andererseits 88,9 Gew% HCHO.

Tabelle XXXII

Berechnung des Synergieindex bezüglich *Pseudomonas aeruginosa* bei einer Inkubationszeit von 48 h

MIT/BIT Konzentration $Q_a$ (ppm)	MHK bei HCHO Konzentration $Q_b$ (ppm)	Gesamt- konzentration MIT/BIT +HCHO $Q_a + Q_b$ (ppm)	Konzentration MIT/BIT HCHO (Gew%) (Gew%)		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergie- index  $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
0	300	300	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
7,5	200	207,5	3,6	96,4	0,25	0,67	0,92
12,5	100	112,5	11,1	88,9	0,42	0,33	0,75
15	100	115	13,0	87,0	0,50	0,33	0,83
20	50	70	28,6	71,4	0,67	0,17	0,83
30	0	30	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 21

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus eines Wirkstoffgemisches, das außer MIT und BIT noch zusätzlich 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (BNPD) enthält, gegenüber dem Mikroorganismus *Penicillium funiculosum* aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Sporenkonzentration lag bei  $10^6$  pro ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle XXXIII sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT/BIT allein betrug 25 ppm und beim Einsatz von BNPD allein 600 ppm.

Tabelle XXXIII

MHK-Werte bezüglich *Penicillium funiculosum*  
bei einer Inkubationszeit von 72 h

5

Konz. MIT/BIT (ppm)	Konzentration BNPD (ppm)										
	1000	800	600	400	300	200	150	100	50	25	0
10											
50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
20	10	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
7,5	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
0	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+

- 25 Beim Einsatz des vorgenannten Gemisches aus MIT und BIT sowie  
eines Zusatzes an BNPD trat ein Synergismus ein. Die  
Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle  
XXXIV. Hiernach lag bei *Penicillium funiculosum* der niedrig-  
ste Synergieindex (0,67) bei einem Gemisch aus einerseits  
30 11,1 Gew% MIT/BIT und andererseits 88,9 Gew% BNPD.



Tabelle XXXIV

Berechnung des Synergieindex bezüglich Penicillium  
funiculosum bei einer Inkubationszeit von 72 h

5

	MHK bei		Gesamt- konzentration MIT/BIT +BNPD $Q_a + Q_b$ (ppm)	Konzentration MIT/BIT BNPD		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Synergie- index  $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
	MIT/BIT Konzentration $Q_a$ (ppm)	BNPD Konzentration $Q_b$ (ppm)		MIT/BIT (Gew%)	BNPD (Gew%)			
10								
15	25	0	25	100	0,0	1,00	0,00	1,00
	20	25	45	44,4	55,6	0,80	0,04	0,84
	20	50	70	28,6	71,4	0,80	0,08	0,88
	15	50	65	23,1	76,9	0,60	0,08	0,68
	15	100	115	13,0	87,0	0,60	0,17	0,77
20	12,5	100	112,5	11,1	88,9	0,50	0,17	0,67
	12,5	150	162,5	7,7	92,3	0,50	0,25	0,75
	12,5	200	212,5	5,9	94,1	0,50	0,33	0,83
	10	200	210	4,8	95,2	0,40	0,33	0,73
	7,5	300	307,5	2,4	97,6	0,30	0,50	0,80
25	7,5	400	407,5	1,8	98,2	0,30	0,67	0,97
	0	600	600	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00

Patentansprüche

1. Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von  
5 schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, wobei  
die Biozidzusammensetzung mindestens zwei biozide Wirk-  
stoffe aufweist, von denen einer 2-Methylisothiazolin-3-  
on ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Biozidzusammen-  
10 setzung als weiteren bioziden Wirkstoff 1,2-  
Benzisothiazolin-3-on enthält, ausgenommen Biozid-  
zusammensetzungen mit einem Gehalt an 5-Chlor-2-  
methylisothiazolin-3-on.
2. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
15 zeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on und  
1,2-Benzisothiazolin-3-on im Gewichtsverhältnis von  
(50-1):(1-50) enthält.
3. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekenn-  
20 zeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on und 1,2-  
Benzisothiazolin-3-on im Gewichtsverhältnis von  
(15-1):(1-8) enthält.
4. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
25 dadurch gekennzeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on  
und 1,2-Benzisothiazolin-3-on in einer Gesamtkonzentra-  
tion von 1 bis 20 Gew%, bezogen auf die gesamte  
Biozidzusammensetzung, enthält.
5. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
30 dadurch gekennzeichnet, daß sie ein polares und/oder ein  
unpolares flüssiges Medium enthält.
6. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekenn-  
35 zeichnet, daß sie als polares flüssiges Medium Wasser,  
einen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffato-

men, ein Glykol, einen Glykoether, einen Glykolester, ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol, N,N-Dimethylformamid oder ein Gemisch aus solchen Stoffen enthält.

5

7. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das polare flüssige Medium Wasser ist und die Zusammensetzung einen pH-Wert von 7 bis 9 aufweist.
- 10 8. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als unpolares flüssiges Medium Xylol und/oder Toluol enthält.
- 15 9. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbammat als bioziden Wirkstoff enthält.
- 20 10. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Kombination aus 2-Methylisothiazolin-3-on und 1,2-Benzisothiazolin-3-on einerseits und 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbammat andererseits im Bereich von 1:10 bis 100:1 liegt.
- 25 11. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 2-n-Octylisothiazolin-3-on als bioziden Wirkstoff enthält.
- 30 12. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Kombination aus 2-Methylisothiazolin-3-on und 1,2-Benzisothiazolin-3-on einerseits und 2-n-Octylisothiazolin-3-on andererseits im Bereich von 1:10 bis 100:1 liegt.

35

13. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Formaldehyd oder einen Formaldehyd-Depotstoff als bioziden Wirkstoff enthält.

5

14. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Kombination aus 2-Methylisothiazolin-3-on und 1,2-Benzisothiazolin-3-on einerseits und dem Formaldehyd oder dem Formaldehyd-Depotstoff andererseits im Bereich von 1:100 bis 10:1 liegt.

10

15. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol als bioziden Wirkstoff enthält.

15

16. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Kombination aus 2-Methylisothiazolin-3-on und 1,2-Benzisothiazolin-3-on einerseits und dem 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol andererseits im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegt.

20

17. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 1,2-Benzisothiazolin-3-on im Gewichtsverhältnis 1:1 enthält.

25

18. Verwendung einer Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Bekämpfung von schädlichen Mikroorganismen.

30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05310

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N43/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 11, 12 September 1994 Columbus, Ohio, US; abstract no. 127844, A. WAKABAYASHI & S. PPONMA: "Stable liquid bactericides and fungicides containing isothiazolones and propanols" XP002056109 cited in the application see abstract	1-18
A	& JP 06 092806 A (HOKKO CHEM. IND. CO.) 5 April 1994 see tables 1,2	1-18
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 1998

Date of mailing of the international search report

08/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 98/05310

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8942 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 89-304342 XP002086210 &amp; JP 01 224306 A (UMEKAWA O) , 7 September 1989 cited in the application see abstract</p>	1-18
A	<p>EP 0 676 140 A (ROHM &amp; HAAS) 11 October 1995 cited in the application see the whole document</p>	1-18
A	<p>EP 0 363 011 A (ROHM &amp; HAAS) 11 April 1990 see the whole document</p>	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05310

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0676140 A	11-10-1995	AU 1614395 A	19-10-1995
		CA 2145947 A	08-10-1995
		CN 1121389 A	01-05-1996
		JP 8081311 A	26-03-1996
		ZA 9502719 A	21-12-1995
EP 0363011 A	11-04-1990	US 5028620 A	02-07-1991
		AU 623172 B	07-05-1992
		AU 4121889 A	22-03-1990
		CA 1316104 A	13-04-1993
		DE 68906231 T	28-10-1993
		DK 453589 A	16-03-1990
		ES 2054012 T	01-08-1994
		FI 894351 A,B,	16-03-1990
		GR 3007747 T	31-08-1993
		IE 63521 B	03-05-1995
		JP 2152909 A	12-06-1990
		JP 2813383 B	22-10-1998
		MX 168330 B	18-05-1993
		NO 174992 B	09-05-1994
		PT 91717 A,B	30-03-1990
		US 5100905 A	31-03-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05310

**A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 A01N43/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 11, 12. September 1994 Columbus, Ohio, US; abstract no. 127844, A. WAKABAYASHI & S. PPONMA: "Stable liquid bactericides and fungicides containing isothiazolones and propanols" XP002056109 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung	1-18
A	& JP 06 092806 A (HOKKO CHEM. IND. CO.) 5. April 1994 siehe Tabellen 1,2 --- -/-	1-18

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaver, J



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8942 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 89-304342 XP002086210 & JP 01 224306 A (UMEKAWA O) , 7. September 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	1-18
A	EP 0 676 140 A (ROHM & HAAS) 11. Oktober 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-18
A	EP 0 363 011 A (ROHM & HAAS) 11. April 1990 siehe das ganze Dokument -----	1-18

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05310

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0676140 A	11-10-1995	AU 1614395 A	19-10-1995
		CA 2145947 A	08-10-1995
		CN 1121389 A	01-05-1996
		JP 8081311 A	26-03-1996
		ZA 9502719 A	21-12-1995
EP 0363011 A	11-04-1990	US 5028620 A	02-07-1991
		AU 623172 B	07-05-1992
		AU 4121889 A	22-03-1990
		CA 1316104 A	13-04-1993
		DE 68906231 T	28-10-1993
		DK 453589 A	16-03-1990
		ES 2054012 T	01-08-1994
		FI 894351 A,B,	16-03-1990
		GR 3007747 T	31-08-1993
		IE 63521 B	03-05-1995
		JP 2152909 A	12-06-1990
		JP 2813383 B	22-10-1998
		MX 168330 B	18-05-1993
		NO 174992 B	09-05-1994
		PT 91717 A,B	30-03-1990
		US 5100905 A	31-03-1992